

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 17/00, 8/20, 17/34, C09D 1/00, 17/00, C04B 41/50	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/10185 (43) Date de publication internationale: 20 mars 1997 (20.03.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01419 (22) Date de dépôt international: 13 septembre 1996 (13.09.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/10936 15 septembre 1995 (15.09.95) FR 95/10838 15 septembre 1995 (15.09.95) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 39, quai Lucien-Lefranc, F-93303 Aubervilliers Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHOPIN, Thierry [FR/FR]; 6, rue Diderot, F-95320 Saint-Leu-la-Forêt (FR). DUPUIS, Dominique [FR/FR]; 60, rue Galliéni, F-95170 Deuil-la-Barre (FR). LEHAUT, Corinne [FR/FR]; 8, rue Pelée, F-75011 Paris (FR). CHARTIER, Pascal [FR/FR]; 45, boulevard Dubreuil, F-91400 Orsay (FR). TALPAERT, Xavier [FR/FR]; 184, rue de Belleville, F-75020 Paris (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: TITANIUM DIOXIDE-BASED PHOTOCATALYTIC COATING SUBSTRATE, AND TITANIUM DIOXIDE-BASED ORGANIC DISPERSIONS		
(54) Titre: SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE A BASE DE DIOXYDE DE TITANE ET DISPERSIONS ORGANIQUES A BASE DE DIOXYDE DE TITANE		
(57) Abstract <p>The invention relates to a substrate having on at least a portion of one of its faces a photocatalytic coating based on titanium dioxide at least partially crystallized and incorporated into the coating partially in the form of substantially crystallized in anatase form. The invention also relates to a method for preparing such substrates and to organic dispersions of titanium dioxide particles used in said process for preparing this substrate.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un substrat muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisé et incorporé audit revêtement en partie sous forme de particules majoritairement cristallisées sous forme anatase. L'invention concerne également un procédé de préparation de ce substrat et des dispersions organiques de particules de dioxyde de titane utilisées dans ledit procédé de préparation du substrat.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE
A BASE DE DIOXYDE DE TITANE
ET DISPERSIONS ORGANIQUES A BASE DE DIOXYDE DE TITANE**

5 La présente invention concerne des substrats munis d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane, ledit dioxyde de titane étant incorporé en partie sous forme de particules. Elle concerne aussi un procédé de préparation de ces substrats et de nouvelles dispersions organiques à base de particules de dioxyde de titane monodisperses utilisables dans ce procédé.

10

Il est connu de fonctionnaliser les matériaux d'applications diverses, comme les matériaux pour véhicules ou pour bâtiments (verres, métaux, céramiques, matériaux de façade, de bardage, de toiture tels que les tuiles, ...) en leur conférant des propriétés telles que notamment des propriétés anti-UV, anti-salissure, bactéricide, anti-reflet, anti-

15

statique, anti-micro-organisme,

Ceci est particulièrement vrai dans le cas des vitrages, comme les vitrages de pare-brise pour les moyens de transport, que l'on cherche à fonctionnaliser en déposant à leur surface des couches minces destinées à leur conférer une propriété particulière selon l'application visée.

20

Ainsi, il existe des couches à fonction optique, comme les couches dites anti-reflet composées d'un empilement de couches alternativement à haut et bas indices de réfraction. Pour une fonction anti-statique, ou chauffante du type anti-givre, on peut ainsi prévoir des couches minces conductrices électriquement, par exemple à base de métal ou d'oxyde métallique dopé. Pour une fonction thermique, de bas-émissivité ou

25

anti-solaire par exemple, on peut se tourner vers des couches minces en métal du type argent ou à base de nitrure ou d'oxyde métallique. Pour obtenir un effet "anti-pluie", peuvent être prévues des couches à caractère hydrophobe, par exemple à base d'organosilane fluoré, ...

30

Aujourd'hui, une autre propriété recherchée est d'obtenir la permanence dans le temps des propriétés d'aspect et de surface, permettant notamment d'espacer les nettoyages et/ou d'améliorer la visibilité, en parvenant à éliminer au fur et à mesure les salissures se déposant progressivement à la surface du substrat, notamment les salissures d'origine organique, comme les traces de doigts ou des produits organiques

35

volatils présents dans l'atmosphère, ou même des salissures de type buée.

Une solution à ces problèmes de salissures consiste, par exemple, à déposer sur les substrats un revêtement assurant une dégradation de ces salissures par

photocatalyse. Sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, les composants du revêtement initient des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques.

5 Cette dégradation peut être induite par tout composé générant des radicaux sous l'action de la lumière (effet photocatalytique). Il peut s'agir en particulier du dioxyde de titane qui est déjà employé pour le traitement des substrats architecturaux et surtout les substrats en verre.

10 Ainsi, il est connu d'utiliser des solutions de composés du titane ou des dispersions colloïdales de dioxyde de titane pour créer des propriétés photocatalytiques sur les substrats. Cependant, on a constaté que les caractéristiques spécifiques desdites solutions de composés de titane ou dispersions colloïdales de dioxyde de titane utilisées pour traiter le substrat influencent la qualité du revêtement photocatalytique. Selon ces caractéristiques spécifiques, la qualité de l'adhésion du revêtement sur le substrat peut également être très variable. Enfin, il arrive, dans le cas
15 où le substrat est du verre, que le revêtement induise un manque de transparence et un flou sur le verre.

Un but de la présente invention est donc de proposer de nouveaux substrats possédant un revêtement à base de dioxyde de titane présentant de bonnes propriétés
20 photocatalytiques, lesdits revêtements étant durables, transparents et pouvant être préparés industriellement.

Dans ce but, l'invention concerne un substrat muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane
25 au moins partiellement cristallisé et incorporé audit revêtement en partie sous forme de particules majoritairement cristallisées sous forme anatase.

L'invention concerne également des procédés d'obtention de ce substrat qui consiste à déposer le revêtement par pyrolyse en phase liquide ou par une technique dite de sol-gel à partir d'une suspension comprenant au moins un composé
30 organométallique et une dispersion de particules de dioxyde de titane, lesdites particules présentant les caractéristiques des particules incorporées au revêtement final.

Enfin, l'invention concerne une dispersion organique comprenant :

- des particules de dioxyde de titane de taille comprise entre 5 et 70 nm, monodisperses et majoritairement sous forme cristalline anatase,
- 35 - et au moins un solvant organique, de préférence présentant une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau. Cette dispersion est utilisée pour la préparation du substrat selon l'invention.

D'autres avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description, des exemples et des figures suivantes :

- . figure 1 : coupe transversale d'un substrat muni du revêtement selon l'invention,
- . figure 2 : schéma d'une technique de dépôt sol-gel, dite "par trempé" ou par "dip-coating" du revêtement,
- . figure 3 : schéma d'une technique de dépôt dite "cell-coating",
- . figure 4 : schéma d'une technique de dépôt dite "spray-coating",
- . figure 5 : schéma d'une technique de dépôt par enduction laminaire.

10 L'invention concerne donc tout d'abord un substrat muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisé et incorporé audit revêtement en partie sous forme de particules majoritairement cristallisées sous forme anatase.

15 Globalement, le dioxyde de titane du revêtement, sous forme de particules ou non, est partiellement cristallisé sous forme cristalline anatase, rutile ou sous forme d'un mélange d'anatase et de rutile avec un taux de cristallisation de préférence d'au moins 25 %, notamment d'environ 30 à 80 %. Le taux de cristallisation représente la quantité en poids de TiO_2 cristallisé par rapport à la quantité en poids totale de TiO_2 dans le revêtement.

20 Pour les particules de dioxyde de titane du revêtement, la nature de la phase cristalline est, de préférence, majoritairement la forme cristalline anatase. "Majoritairement" signifie que le taux d'anatase des particules de dioxyde de titane du revêtement est supérieur à 50 % en masse. De préférence, les particules du revêtement présentent un taux d'anatase supérieur à 80 %.

25 Le taux de cristallisation et la nature de la phase cristalline sont mesurés par diffraction RX.

30 Les particules de dioxyde de titane cristallisé incorporées dans le revêtement présentent une taille moyenne comprise entre 5 à 80 nm, de préférence comprise entre 5 et 70 nm, encore plus préférentiellement comprise entre 10 et 50 nm. Les diamètres sont mesurés par microscopie électronique par transmission (MET).

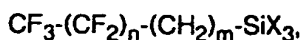
Les particules de dioxyde de titane sont de préférence incorporées dans le revêtement à l'aide d'un liant.

35 Selon une première variante, le liant incorporant les particules au revêtement peut être minéral. Il peut notamment se présenter sous forme d'un oxyde (ou mélange d'oxydes) amorphe ou partiellement cristallisé, par exemple en oxyde de silicium, de titane, d'étain, de zirconium ou d'aluminium. Il peut être cantonné à son rôle de matrice vis-à-vis des particules de dioxyde de titane, ce qui est le cas de l'oxyde de silicium. Mais, il peut aussi participer à l'effet photocatalytique des particules, en présentant lui-

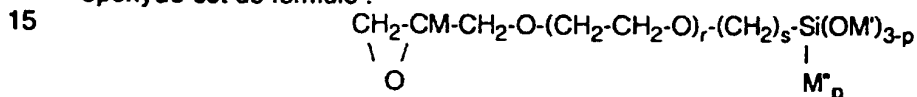
même un certain effet photocatalytique, même faible par rapport à celui des particules, ce qui est le cas du dioxyde de titane amorphe ou partiellement cristallisé.

Selon une deuxième variante, le liant peut aussi être au moins en partie organique, notamment sous forme d'une matrice polymérique. Il peut s'agir d'un polymère qui peut présenter des propriétés complémentaires à celles des particules de dioxyde de titane, et notamment des propriétés hydrophobes et/ou oléophobes.

Comme exemple de telles matrices, on peut se reporter à la demande de brevet EP-A-675 087, qui décrit une matrice qualifiée d'hybride et obtenue à partir d'une solution comprenant un alkoxy silane époxydé, un silane non époxydé hydrolysable, de la silice colloïdale, un catalyseur et au moins un alkylsilane fluoré hydrolysable. L'alkylsilane fluoré est de formule générale :



avec n de 0 à 12, m de 2 à 5, X est une fonction hydrolysable. L'alkylsilane époxydé est de formule :



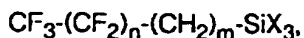
20 dans laquelle p vaut 0 ou 1, r vaut 0, 1 ou 2, s est un nombre entier entre 1 et 6, M est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, M' et M* sont des radicaux alkyles comprenant 1 à 3 atomes de carbone.

Le silane non époxydé est de formule générale :



30 dans laquelle N et N' sont des groupements organiques liés à l'atome de silicium par une liaison Si-C et ne comportent pas de groupement susceptible de réagir avec les silanes hydrolysés présents dans la composition, et où Q et Q' sont des fonctions hydrolysables.

On peut aussi choisir de superposer au revêtement selon l'invention une couche oléophobe et/ou hydrophobe greffée, par exemple à base de l'organosilane fluoré décrit dans les brevets US-A-5 368 892 et US-A-5 389 427, ainsi qu'à base de perfluoroalkylsilane décrit dans la demande de brevet EP-A-692 463, notamment de



avec n de 0 à 12, m de 2 à 5, X est une fonction hydrolysable.

Grâce aux particules de dioxyde de titane incorporées au revêtement, ce dernier
40 peut présenter un indice de réfraction compris entre 1,40 et 2,35, de préférence compris

entre 1,6 et 2,3. Ceci est dû au fait que les particules de dioxyde de titane sont poreuses et présentent ainsi un indice de réfraction plus faible que le dioxyde de titane massif. Le revêtement obtenu présente donc un indice de réfraction faible par rapport aux indices de réfraction des revêtements à base de dioxyde de titane massif.

- 5 L'avantage optique lié à l'obtention de faibles indices est très important dans le cas des substrats à base de verre : une couche de fort indice de dioxyde de titane massif conduit à augmenter la réflexion lumineuse du verre porteur, donc à diminuer sa transmission lumineuse. Or, pour certaines applications, notamment dans le domaine des vitrages équipant des véhicules, il est indispensable d'avoir des niveaux de
10 transmission lumineuse élevés (pour un pare-brise, une transmission lumineuse minimale de 75 % est nécessaire).

- Pour amplifier l'effet photocatalytique des particules de dioxyde de titane du revêtement selon l'invention, lesdites particules peuvent comprendre des catalyseurs et
15 des additifs permettant de mieux filtrer les U.V., ou de décaler la bande d'absorption vers le visible, ou encore des métaux permettant de doper le dioxyde de titane afin notamment d'augmenter le nombre de porteurs électroniques. Plusieurs variantes permettent d'amplifier cet effet.

- Selon une première variante, au moins une partie des particules de dioxyde de
20 titane du revêtement peuvent comprendre dans leur réseau cristallin des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium. Le rapport de la masse de ces ions par rapport à la masse des particules de dioxyde de titane est, en général, compris entre 0,01 et 10 %.

- Selon une deuxième variante, au moins une partie des particules de dioxyde de
25 titane peuvent être recouvertes au moins en partie d'une couche d'oxydes ou de sels métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium, le tungstène, l'étain, le zirconium, le cadmium, le zinc. Le rapport de la masse de ces
30 métaux par rapport à la masse des particules de dioxyde de titane est généralement compris entre 0,01 et 20 %.

- Selon une troisième variante, au moins une partie des particules de dioxyde de
titane peuvent être recouvertes au moins en partie d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium. Le rapport de la masse de ces métaux par rapport à la
35 masse des particules de dioxyde de titane peut être compris entre 0,01 et 5 %.

Selon une quatrième variante, le revêtement selon l'invention comprend, en plus des particules de dioxyde de titane, des particules additives à base de composés métalliques choisis parmi le cadmium, l'étain, le tungstène, le zinc, le cérium ou le

zirconium. Ces particules sont de taille colloïdale, en général, comprise entre 5 et 100 nm. Le rapport de la masse de ces particules par rapport à la masse des particules de dioxyde de titane est généralement compris entre 0,01 et 20 %.

5 Ces particules additives peuvent être composées des oxydes ou des sulfures métalliques, tels que CeO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZnO , ZrO_2 ou CdSe_xS_y avec x et y compris entre 0 et 1, et $x + y = 1$.

10 L'épaisseur du revêtement du substrat selon l'invention est variable. Elle est en général comprise entre 5 nm et 1 micron, de préférence entre 5 nm et 100 nm, encore plus préférentiellement entre 5 et 80 nm, voire entre 10 et 80 nm ; elle peut par exemple être comprise entre 20 et 50 nm. En fait, l'épaisseur peut dépendre de différents paramètres. Elle peut dépendre de l'application envisagée du substrat, ou encore de la taille des particules de dioxyde de titane dans le revêtement. Le revêtement peut également être choisi de surface plus ou moins lisse : une certaine rugosité peut, en 15 effet, être avantageuse, si elle permet de développer une surface photocatalytique active plus grande. Cependant, trop prononcée, elle peut être pénalisante en favorisant l'incrustation des salissures. Dans le cas où le revêtement est à base de particules de dioxyde de titane incorporées dans un liant, on peut choisir le mode de dépôt et l'épaisseur de revêtement de telle sorte que les particules ou les cristallites dont elles 20 sont constituées "émergent" en surface de ce liant.

Le substrat selon l'invention peut être de natures variées : tout type de matériau architectural peut être utilisé (métaux, bétons, ...), ainsi que les substrats à base verrière, céramique ou vitro-céramique.

25 Entre le substrat et le revêtement selon l'invention, on peut déposer une ou plusieurs autres couches minces à fonctions différentes ou complémentaires de celle du revêtement à base de dioxyde de titane. Il peut s'agir, notamment, de couches à fonction anti-statique, thermique, optique, ou de couches faisant barrière à la migration de certains éléments provenant du substrat, par exemple faisant barrière aux alcalins et 30 tout particulièrement aux ions sodium quand le substrat est en verre. On peut envisager un empilement de couches "anti-reflets" alternant des couches minces à haut et bas indices, le revêtement de l'invention constituant la dernière couche de l'empilement. Dans ce cas, il est préférable que le revêtement soit d'indice de réfraction relativement faible, ce qui est le cas lorsqu'il est constitué d'une matrice minérale du type oxyde de 35 silicium dans laquelle sont noyées des particules de dioxyde de titane, ou d'un oxyde mixte de titane et de silicium.

La couche à fonction anti-statique et/ou thermique (chauffante en la munissant d'amenées de courant, bas-émissive, anti-solaire, ...) peut notamment être choisie à

base d'un matériau conducteur du type métal, comme l'argent, ou du type oxyde métallique dopé comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde d'étain dopé avec un halogène de type fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$, ou de l'oxyde de zinc dopé à l'indium ZnO:In , au fluor ZnO:F , à l'aluminium ZnO:Al ou à l'étain ZnO:Sn .

5 Une telle couche peut être obtenue par pyrolyse de poudre à partir de difluorure de dibutyl étain DBTF, ou par pyrolyse en phase liquide ou vapeur, comme cela est décrit dans la demande de brevet EP-A-648 196. En phase vapeur, on peut notamment utiliser un mélange de monobutyl chlorure d'étain et d'un précurseur fluoré associé éventuellement à un oxydant "doux" du type H_2O .

10 La couche à fonction anti-statique a de préférence une valeur de résistance carrée de 20 à 1000 ohms/carré. On peut prévoir de la munir d'amenées de courant afin de la polariser (tensions d'alimentations par exemple comprises entre 5 et 100 V). Cette polarisation contrôlée permet de lutter contre le dépôt de poussières de taille de l'ordre du millimètre susceptibles de se déposer sur le revêtement, notamment des poussières sèches adhérentes par effet électrostatique : en inversant brutalement la polarisation de
15 la couche, on "éjecte" ces poussières.

La couche mince à fonction optique peut être choisie afin de diminuer la réflexion lumineuse et/ou rendre plus neutre la couleur en réflexion du substrat. Elle présente dans ce cas, de préférence, un indice de réfraction intermédiaire entre celui du
20 revêtement et celui du substrat et une épaisseur optique appropriée et peut être constituée d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes du type Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , ou d'oxycarbure ou oxynitride de silicium.

Pour obtenir une atténuation maximale de la couleur en réflexion, il est préférable que cette couche mince présente un indice de réfraction proche de la racine carrée du produit des carrés des indices de réfraction des deux matériaux qui l'encadrent, c'est-à-dire le substrat et son revêtement. Parallèlement, il est avantageux de choisir son épaisseur optique (i.e. le produit de son épaisseur géométrique et de son indice de réfraction) voisine de $\lambda / 4$, λ étant approximativement la longueur d'onde moyenne dans le visible, notamment d'environ 500 à 550 nm.

30 De préférence, le revêtement à base de dioxyde de titane constitue la dernière couche d'un empilement de couches anti-reflets.

La couche mince à fonction de barrière aux alcalins peut être choisie à base d'oxyde, de nitride, d'oxynitride ou d'oxycarbure de silicium, d'oxyde d'aluminium contenant du fluor $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:F}$, ou encore de nitride d'aluminium. Elle s'est avérée utile
35 quand le substrat est en verre, car la migration d'ions sodium dans le revêtement à base de dioxyde de titane peut, dans certaines conditions, en altérer les propriétés photocatalytiques.

Toutes ces couches minces optionnelles peuvent, de manière connue, être déposées par des techniques sous vide du type pulvérisation cathodique ou par d'autres techniques du type décomposition thermique telles que les pyrolyses en phase solide, liquide ou gazeuse. Chacune des couches prémentionnées peut cumuler plusieurs fonctions, mais on peut aussi les superposer. Une telle couche peut être obtenue par CVD ("Chemical Vapor Deposition") à partir d'un mélange de SiH_4 et d'éthylène en dilution dans de l'azote, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-518 755.

De manière tout à fait surprenante, le substrat selon l'invention présente en fait non pas une propriété mais deux, dès qu'il est exposé à un rayonnement adéquat comme la lumière visible et/ou les ultraviolets : par la présence de dioxyde de titane photocatalytique, il favorise la disparition progressive des salissures d'origine organique, en provoquant leur dégradation par un processus d'oxydation radicalaire.

Le substrat selon l'invention peut présenter également une surface extérieure à caractère hydrophile et/ou oléophile prononcé, notamment dans le cas où le liant est minéral, ce qui amène deux avantages non négligeables. Tout d'abord, le caractère hydrophile permet un mouillage parfait du revêtement par l'eau : au lieu d'un dépôt de gouttelettes sous forme de buée gênant la visibilité, on observe, en fait, un mince film continu d'eau tout à fait transparent qui se forme à la surface du substrat. Cet effet anti-buée peut être contrôlé par la mesure d'un angle de contact à l'eau inférieur à 5° après exposition à la lumière.

Conjointement au caractère hydrophile, le substrat selon l'invention peut également présenter un caractère oléophile permettant le mouillage des salissures organiques, qui comme pour l'eau, ont tendance alors à se déposer sur le substrat sous forme d'un film continu moins visible que des "tâches" bien localisées. On obtient ainsi un effet "anti-salissures organiques" qui opère en deux temps : dès qu'elle se dépose sur le substrat, la salissure est déjà peu visible car elle s'étale ; et, ensuite, progressivement, elle disparaît par dégradation radicalaire amorcée par photocatalyse.

L'invention vise particulièrement les vitrages "anti-salissures" et/ou "anti-buée", qu'ils soient monolithiques, multiples du type double-vitrage ou feuilletés, plats ou bombés, incorporant les substrats précédemment décrits.

Ces vitrages trouvent des applications dans le bâtiment, par exemple pour la préparation des double-vitrages (on peut disposer le revêtement côté extérieur et/ou côté intérieur, i.e. en face 1 et/ou en face 4). Cela s'avère tout particulièrement intéressant pour les vitrages peu accessibles au nettoyage et/ou qui ont besoin d'être nettoyés très fréquemment, comme des vitrages de toiture, des vitrages d'aéroport, ... Il peut aussi s'agir de vitrages pour véhicules où le maintien de la visibilité est un critère

essentiel de sécurité. Ce revêtement peut ainsi être déposé sur des pare-brise, latéraux ou lunettes arrière de voiture, notamment sur la face des vitrages tournée vers l'intérieur de l'habitacle. Ce revêtement peut alors éviter la formation de buée, et/ou supprimer les traces de salissures du type traces de doigts, nicotine ou matériaux organiques du type plastifiant volatil relargué par le plastique habillant l'intérieur de l'habitacle, surtout celui du tableau de bord (relargage connu parfois sous le terme anglais de "fogging").

Nombre d'autres applications sont possibles, notamment pour les verres d'aquarium, de vitrine, de serres, d'ameublement d'intérieur, de mobilier urbain, ou les miroirs, écrans de télévision, vitrages à absorption variable commandée électriquement.

Une autre application intéressante du revêtement selon l'invention consiste à l'associer à un vitrage à absorption variable commandée électriquement du type vitrage électrochrome, vitrage à cristaux liquides éventuellement avec colorant dichroïque, vitrage à système de particules suspendues, vitrage viologène, ... Tous ces vitrages étant constitués en général d'une pluralité de substrats transparents entre lesquels sont disposés les éléments "actifs", on peut alors avantageusement disposer le revêtement sur la face extérieure d'au moins un de ces substrats.

Notamment dans le cas d'un vitrage électrochrome, lorsque ce dernier est à l'état coloré, son absorption conduit à un certain échauffement en surface, ce qui, de fait, est susceptible d'accélérer la décomposition photocatalytique des substances carbonées se déposant sur le revêtement à base de dioxyde de titane. Pour plus de détails sur la structure d'un vitrage électrochrome, on se reportera avantageusement à la demande de brevet EP-A-575 207 décrivant un double vitrage feuilleté électrochrome, le revêtement à base de dioxyde de titane pouvant, de préférence, être disposé en face 1.

L'invention a également pour objet les différents procédés de préparation des substrats précédemment décrits.

Selon un premier mode, le procédé d'obtention du substrat consiste à déposer le revêtement, par pyrolyse en phase liquide, à partir d'une dispersion comprenant au moins un composé organométallique et des particules de dioxyde de titane, lesdites particules présentant les caractéristiques des particules incorporées au revêtement final précédemment décrit.

La technique de dépôt par pyrolyse est intéressante car elle permet le dépôt du revêtement en continu, directement sur le ruban de verre float, lorsqu'on utilise un substrat verrier.

Selon un deuxième mode, le procédé d'obtention du substrat consiste à déposer le revêtement par une technique de sol-gel, avec un mode de dépôt du type trempé (ou "dip-coating"), "cell-coating", enduction laminaire ou "spray-coating", à partir d'une dispersion comprenant au moins un composé organométallique et des particules de

dioxyde de titane, lesdites particules présentant les caractéristiques des particules incorporées au revêtement final précédemment décrit.

Le principe de la technique dite sol-gel, utilisant un mode de dépôt par "trempé", ressort de la figure 2 : il s'agit d'immerger le substrat (1) dans la dispersion liquide (4) contenant le(s) composant(s) adéquat(s) du revêtement (3), puis d'en extraire le substrat (1) à vitesse contrôlée à l'aide d'un moyen moteur (5). Le choix de la vitesse d'extraction permet d'ajuster l'épaisseur de solution restant à la surface des deux faces du substrat et, de fait, l'épaisseur du revêtement déposé après traitement thermique de ce dernier. Ce traitement vise à la fois à évaporer le solvant, à décomposer le ou les composé(s) organométallique(s) en oxyde(s) et à décomposer la tenue mécanique du revêtement.

La technique de cell-coating ressort de la figure 3. Il s'agit de former une cavité étroite délimitée par deux faces sensiblement parallèles (6) et (7), et deux joints (8) et (9), au moins une de ces faces (6), (7), étant constituée par la face du substrat (1) à traiter. On remplit la cavité de la dispersion comprenant le(s) composé(s) organométallique(s) et les particules, et on retire la solution de manière contrôlée, de façon à former un ménisque de mouillage à l'aide d'une pompe (10) péristaltique par exemple, en laissant un film de la solution sur la face du substrat (1) au fur et à mesure du retrait de la solution. La cavité (5) est ensuite maintenue au moins le temps nécessaire à un séchage et au durcissement par traitement thermique du film sur le substrat. L'avantage de cette technique par rapport au "dip-coating" est notamment que l'on peut traiter qu'une seule des deux faces du substrat (1), et non systématiquement les deux, à moins d'avoir recours à un système de masquage.

La technique de "spray coating" est détaillée sur la figure 4. Elle consiste à pulvériser la dispersion (4) comprenant le(s) composé(s) organométallique(s) et des particules sous forme d'un nuage contre le substrat (1) en statique.

La technique d'enduction laminaire est illustrée sur la figure 5. Elle consiste à faire passer le substrat (1), maintenu par succion sous vide, contre un support (11) en inox et Téflon au-dessus d'un réservoir (12) contenant la dispersion comprenant de(s) composé(s) organométallique(s) et les particules, solution dans laquelle est partiellement immergé un cylindre (14) fendu. On déplace ensuite l'ensemble du réservoir (12) et du cylindre (14) sur toute la longueur du substrat (1), le masque (13) évitant une évaporation trop rapide du solvant de la solution (4). Pour plus de détails sur cette technique, on peut se reporter à l'enseignement de la demande de brevet WO 94/01598.

Selon ce deuxième mode, le(s) composé(s) organométallique(s) est décomposée thermiquement après enduction du substrat par la solution sur une ou deux de ces faces.

Les deux modes précédemment décrits ont recours à une dispersion à base de composé(s) organométallique(s) et de particules de dioxyde de titane déjà formées et cristallisées.

5 Les composés organométalliques sont des composés dont l'atome métallique M peut être choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium, l'aluminium ...

10 Il peut s'agir de composés organométalliques de formule générale $M(OR)_4$ dans laquelle M représente le métal choisi parmi, par exemple, le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium, et R un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylakyle, alcényle ou alcynyle, un radical acétylacétonate ou un de ses dérivés (méthylacétoacétate, éthylacétoacétate, acétylacétonate de titane...) , un radical aminé ou un de ses dérivés (titane tri-éthanolamine, titane di-éthanolamine, ...), un glycolate (tétra-octylène glycolate de titane), ...

On préfère les composés du type titanates ou silicates.

15 Le composé organométallique tétraisopropoxytitane convient notamment en tant que composé organométallique. Les composés organométalliques du titane préférés sont du type chélate de titane et/ou alcoolate de titane, ils peuvent être du type de ceux décrits dans les demandes de brevets FR-A-2 310 977 et EP-A-465 309. Ainsi, les composés organométalliques du titane peuvent être choisis parmi les composés de formule $R_nTi(OR')_p$ avec :

- 20
- p compris entre 1 et 4,
 - $n = 4 - p$,
 - R radical alkyl en C_1 à C_{18} ,
 - R' radical alkyl en $C_1 - C_4$ du type méthyl, éthyl ou isobutyl.

25 Les composés organométalliques du silicium préférés peuvent être choisis parmi les composés de formule $R_nSi(OR')_p$ avec :

- p compris entre 1 et 4,
- $n = 4 - p$,
- R radical alkyl en C_1 à C_{18} ,
- R' radical alkyl en $C_1 - C_4$ du type méthyl, éthyl ou isobutyl.

30 Les composés préférés sont le tétraméthylorthosilicate (TMOS), ie tétraéthylorthosilicate (TEOS) et $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$.

Il est bien sûr possible de mettre en oeuvre des mélanges de ces composés.

Les particules présentent, elles, les caractéristiques évoquées plus haut en taille, taux de cristallinité et éventuellement dopage par des composés métalliques.

35 La dispersion comprend en général 5 à 90 % en poids de composés organométalliques exprimés en oxydes métalliques (MO_x) par rapport au poids de TiO_2 apporté par les particules et de composés organométalliques exprimés en oxydes

métalliques (MO_x), de préférence 15 à 80 %, encore plus préférentiellement de 20 à 75 %.

Après dépôt et traitement thermique, le revêtement peut contenir, à la fois, du dioxyde de titane provenant de la décomposition des composés organométalliques, s'ils sont à base de titane, et des particules de dioxyde de titane de la dispersion, le premier jouant, en quelque sorte, le rôle de liant minéral par rapport au second.

Les particules sont hautement réactives sur le plan photocatalytique et peuvent en outre favoriser la cristallisation du dioxyde de titane formé par décomposition thermique à partir des composés organométalliques à base de titane, en jouant vraisemblablement le rôle de germes de cristallisation. Dans le revêtement final, on a ainsi du dioxyde de titane de deux origines différentes.

Il est préférable d'utiliser des particules de dioxyde de titane monodisperses afin d'obtenir des revêtements transparents. On entend par monodisperses des particules présentant un indice de dispersion d'au plus 0,5, de préférence d'au plus 0,3, l'indice de dispersion étant donné par la formule suivante :

$$I = \frac{\varnothing_{84} - \varnothing_{16}}{2\varnothing_{50}}$$

dans laquelle :

- \varnothing_{84} est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à \varnothing_{84} .
- \varnothing_{16} est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à \varnothing_{16} .
- \varnothing_{50} est le diamètre moyen des particules.

Il peut être intéressant, par ailleurs, de déposer le revêtement, quelle que soit la technique de dépôt envisagée, non pas en une seule fois, mais par au moins deux étapes successives, ce qui paraît favoriser la cristallisation du dioxyde de titane sur toute l'épaisseur du revêtement lorsqu'on le choisit relativement épais.

De même, il peut être avantageux de faire subir au revêtement, après l'avoir déposé, au moins un traitement thermique du type recuit.

Ce traitement thermique du type recuit est notamment indispensable si le revêtement a été déposé par une technique du type sol-gel ou enduction laminaire, selon le deuxième mode décrit précédemment, afin de décomposer le(s) composé(s) organométallique(s) en dioxyde, une fois l'enduction du substrat effectuée.

Par contre, ce traitement thermique du type recuit n'est pas indispensable dans le cas où on dépose le revêtement par une technique de pyrolyse, selon le premier mode décrit précédemment, où le composé organométallique se décompose dès qu'il se trouve au contact du substrat. Cependant, pour le premier comme le second mode, un traitement thermique post-dépôt, une fois le dioxyde de titane formé, améliore le taux de cristallisation et l'adhésion. La température de traitement choisie peut en outre permettre de mieux contrôler le taux de cristallisation et la nature cristalline.

Ce recuit consiste, en général, à faire introduire le substrat dans un four à une température d'environ 500 à 550 °C pendant un laps de temps pouvant aller de 1 minute à 3 heures.

Pour les deux modes, une couche barrière aux alcalins peut être utile entre le substrat et le revêtement, tout particulièrement si le revêtement doit subir un traitement thermique relativement long et/ou à haute température, car la migration des alcalins provenant du verre sous l'effet de la chaleur dans le revêtement, en trop grande quantité, peut être néfaste à l'activité photocatalytique. C'est également le cas si le revêtement est choisi relativement mince, notamment lorsqu'il présente une épaisseur de moins de 20 nm.

Tout type de dispersion de dioxyde de titane dont les particules présentent les caractéristiques recherchées pour le substrat, notamment en taille et cristallinité, est utilisable, que la phase liquide soit aqueuse ou organique. Cependant, une phase organique est préférée.

Enfin, l'invention concerne une dispersion organique comprenant :

- des particules de dioxyde de titane de taille comprise entre 5 et 70 nm, monodisperses et majoritairement sous forme cristalline anatase,
- et au moins un solvant organique, de préférence présentant une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau.

La notion de monodispersité est la même que celle définie précédemment.

Les particules de dioxyde de titane présentent les mêmes caractéristiques de taille et de cristallinité que les particules du revêtement du substrat selon l'invention décrit ci-dessus.

Ainsi, les particules de dioxyde de titane de la dispersion présentent une taille comprise entre 5 et 80 nm en général, de préférence comprise entre 5 et 70 nm, encore plus préférentiellement comprise entre 10 et 50 nm. La taille est mesurée par MET.

En outre, la nature de la phase cristalline de ces particules de dioxyde de titane est de préférence majoritairement sous forme cristalline anatase. "Majoritairement" signifie que le taux d'anatase des particules de dioxyde de titane de la dispersion selon

l'invention est supérieur à 50 % en masse. De préférence, les particules des dispersions utilisées présentent un taux d'anatase supérieur à 80 %.

Pour la phase liquide, de préférence, le solvant organique présente une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau. On entend par chaleur latente de vaporisation le nombre de calories nécessaires pour vaporiser 1 g de liquide à la température d'ébullition dudit liquide. La chaleur latente de vaporisation de l'eau à sa température d'ébullition est de 540 cal/g (Handbook of Chemistry and Physics, 75e ed.). Un tel solvant organique peut être choisi parmi les alcools (éthanol, isopropanol, ...) et en particulier les glycols (éthylène glycol), les esters tels que l'acétate d'éthyle, ...

Le taux de dioxyde de titane de la dispersion selon l'invention peut être compris entre 1 g/l et 300 g/l.

Ces dispersions organiques peuvent comprendre selon le type de procédé utilisé pour la préparer une teneur en eau d'au plus 10 % en poids, de préférence d'au plus 5 % et encore plus préférentiellement d'au plus 1 %.

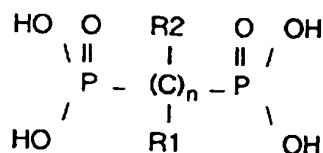
Les particules monodisperses de la dispersion sont, en général, issues d'un procédé de préparation dit en solution ou par voie humide (thermolyse, thermohydrolyse ou précipitation d'un sel de titane) par opposition aux procédés d'oxydation ou de pyrolyse haute température d'un sel de titane. Il peut s'agir par exemple de particules de dioxyde de titane obtenues par le procédé décrit dans la demande EP-A-0 335 773.

Il peut notamment s'agir du procédé de préparation qui consiste à hydrolyser au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

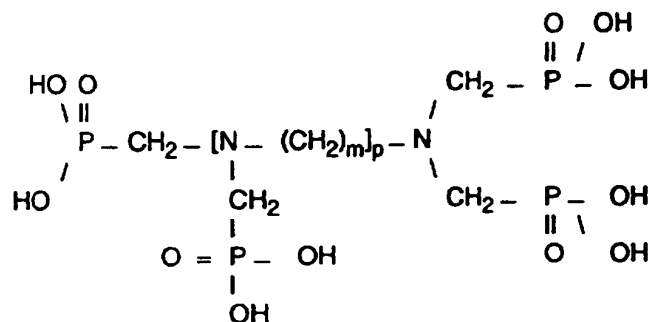
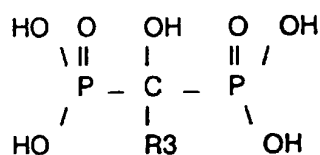
(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,
- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :



15



dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R^1 , R^2 , R^3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 5 nm et dans un rapport pondéral exprimé en TiO_2 présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en TiO_2 compris entre 0,01 % et 3 %.

Ce procédé de préparation des particules comprend donc plusieurs étapes et, en premier lieu, une étape de préparation de la solution de départ comprenant un composé du titane A, un composé B tel que défini précédemment et des germes de dioxyde de titane.

Cette solution de départ, destinée à être hydrolysée, est de préférence totalement aqueuse ; éventuellement on peut ajouter un autre solvant, un alcool par exemple, à condition que le composé du titane A et le composé B utilisés soient alors substantiellement solubles dans ce mélange.

En ce qui concerne le composé du titane A, on utilise en général un composé choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les alcoxydes de titane, les sulfates et plus particulièrement les sulfates synthétiques.

On entend par sulfates synthétiques des solutions de sulfates de titanyle réalisées par échange d'ions à partir de solutions de chlorure de titane très pures ou par réaction d'acide sulfurique sur un alcoxyde de titane.

De préférence, on opère avec des composés du titane du type halogénure ou oxyhalogénure de titane. Les halogénures ou les oxyhalogénures de titane plus

particulièrement utilisés dans la présente invention sont les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (respectivement les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures et les oxyiodures) de titane.

Selon un mode particulièrement préféré, le composé du titane est l'oxychlorure de titane TiOCl_2 .

La quantité de composé de titane A présente dans la solution à hydrolyser n'est pas critique.

La solution initiale contient en outre au moins un composé B tel que défini précédemment. A titre d'exemples non limitatifs de composés B entrant dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment :

- les acides hydroxypolycarboxyliques, et plus particulièrement les acides hydroxydi- ou hydroxytricarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide maléique et l'acide tartrique.

- les acides (polyhydroxy)monocarboxyliques, comme par exemple l'acide glucoheptonique et l'acide gluconique,

- les acides poly(hydroxycarboxyliques), comme par exemple l'acide tartrique,

- les monoacides dicarboxyliques et leurs amides correspondantes, comme par exemple l'acide aspartique, l'asparagine et l'acide glutamique,

- les aminoacides monocarboxyliques, hydroxylés ou non, comme par exemple la lysine, la sérine et la thréonine,

- l'aminotriphosphonate de méthylène, l'éthylènediaminotétraphosphonate de méthylène, le triéthylènetétraaminohexaphosphonate de méthylène, le tétraéthylènepentaaminoheptaphosphonate de méthylène, le pentaéthylènehexaaminooctaphosphonate de méthylène,

- le diphosphonate de méthylène; de 1,1' éthylène; de 1,2 éthylène; de 1,1' propylène; de 1,3 propylène; de 1,6 hexaméthylène; le 2,4 dihydroxypentaméthylène - 2,4 diphosphonate; le 2,5 dihydroxyhexaméthylène - 2,5 disphosphonate ; le 2,3 dihydroxybutylène - 2,3 diphosphonate ; le 1 hydroxybenzyle - 1,1' diphosphonate ; le 1 aminoéthylène 1-1' diphosphonate ; l'hydroxyméthylène diphosphonate ; le 1 hydroxyéthylène 1,1' diphosphonate ; le 1 hydroxypropylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxybutylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxyhexaméthylène - 1,1' diphosphonate.

Comme déjà indiqué, il est également possible d'utiliser à titre de composé B tous les sels des acides précités. En particulier, ces sels sont soit des sels alcalins, et plus particulièrement des sels de sodium, soit des sels d'ammonium.

Ces composés peuvent être choisis aussi parmi l'acide sulfurique et les sulfates d'ammonium, de potassium,...

De préférence, les composés B tels que définis ci-dessus sont des composés hydrocarbonés de type aliphatique. Dans ce cas, la longueur de la chaîne principale hydrocarbonée n'excède pas de préférence 15 atomes de carbone, et plus préférentiellement 10 atomes de carbone.

- 5 La quantité de composé B n'est pas critique. D'une manière générale, la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 % et de préférence entre 1 et 5 %.

Enfin la solution de départ comprend des germes de dioxyde de titane utilisés d'une manière spécifique.

- 10 Ainsi, les germes de dioxyde de titane utilisés dans la présente invention doivent présenter tout d'abord une taille inférieure à 8 nm, mesurée par diffraction X. De préférence, on utilise des germes de dioxyde de titane présentant une taille comprise entre 3 et 5 nm.

- 15 Ensuite, le rapport pondéral du dioxyde de titane présent dans les germes sur le titane présent dans le milieu d'hydrolyse avant introduction des germes - c'est-à-dire apporté par le composé du titane A - et exprimé en TiO_2 est compris entre 0,01 et 3 %. Ce rapport peut être préférentiellement compris entre 0,05 et 1,5 %. La réunion de ces deux conditions sur les germes (taille et rapport pondéral) associée au procédé tel que décrit précédemment permet de contrôler précisément la taille finale des particules de
20 dioxyde de titane en associant à un taux de germes une taille de particule. On peut ainsi obtenir des particules dont la taille varie entre 5 et 100 nm.

- On utilise des germes de dioxyde de titane sous forme anatase de manière à induire la précipitation du dioxyde de titane sous forme anatase. Généralement, du fait de leur petite taille, ces germes se présentent plutôt sous la forme d'anatase mal
25 cristallisé. Les germes se présentent habituellement sous la forme d'une suspension aqueuse constituée de dioxyde de titane. Ils peuvent être généralement obtenus de manière connue par un procédé de neutralisation d'un sel de titane par une base.

- L'étape suivante consiste à réaliser l'hydrolyse de cette solution de départ par tout moyen connu de l'homme du métier et en général par chauffage. Dans ce dernier cas,
30 l'hydrolyse peut de préférence être effectuée à une température supérieure ou égale à 70°C. On peut aussi travailler dans un premier temps à une température inférieure à la température d'ébullition du milieu puis maintenir le milieu d'hydrolyse en palier à la température d'ébullition.

- Une fois l'hydrolyse réalisée, les particules de dioxyde de titane obtenues sont
35 récupérées par séparation du solide précipité des eaux mères avant d'être redispersées dans un milieu liquide aqueux de manière à obtenir une dispersion de dioxyde de titane. Ce milieu liquide peut être acide ou basique. Il s'agit de préférence d'une solution acide, par exemple d'une solution aqueuse d'acide nitrique ou chlorhydrique.

Pour obtenir ensuite une dispersion organique de ces particules de dioxyde de titane, tout procédé connu permettant de réaliser la mise en suspension de particules de dioxyde de titane dans une phase organique à partir d'une dispersion aqueuse de dioxyde de titane peut être utilisé.

5 La dispersion peut ainsi être obtenue par mise en contact d'une dispersion aqueuse de particules de dioxyde de titane avec le solvant organique désiré puis chauffage de manière à éliminer l'eau par distillation. Un tel procédé ne peut être mis en oeuvre que dans le cas où le solvant organique choisi présente une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau et est soluble dans l'eau. C'est le cas par exemple

10 de l'éthylène glycol.

La dispersion peut également être obtenue par greffage d'une chaîne hydrophobe à la surface de particules de dioxyde de titane en suspension dans l'eau puis mélange avec un solvant organique non miscible à l'eau de manière à faire migrer les particules de dioxyde de titane dans la phase organique.

15 Il a été observé que les particules de dioxyde de titane issus d'un procédé de préparation dit en solution ou par voie humide, et notamment issues du procédé décrit ci-dessus avec hydrolyse à température d'environ 100 °C, présentent, de par leur porosité, un indice de réfraction plus faible que les particules de dioxyde de titane issus d'autres procédés. Comme indiqué précédemment, cette propriété présente un grand

20 intérêt lorsque ces particules sont utilisées pour préparer un revêtement sur un substrat, tout particulièrement un substrat à base verrière, car le revêtement obtenu présente également un faible indice de réfraction comme indiqué plus haut.

De manière avantageuse, la phase liquide de la dispersion selon l'invention

25 comprend au moins un composé organométallique à base d'un métal M choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium. Les composés préférés correspondent aux composés organométalliques précédemment décrits.

Lorsque la phase liquide de la dispersion selon l'invention comprend également un composé organométallique, ledit composé est ajouté généralement par mélange d'une

30 solution du composé organométallique et d'une dispersion en phase organique des particules de dioxyde de titane. On peut, selon la nature du composé organométallique utilisé, ajouter également lors de ce mélange des additifs tels que des co-solvants, des tensio-actifs ou de agents de stabilisation. Le mélange peut également être amélioré par agitation de la dispersion par des ultra-sons.

35 La solution de composé organométallique ajoutée aux dispersions organiques à base de particules de dioxyde de titane est en général une solution en phase organique, ladite phase organique pouvant être choisie parmi : l'éthanol, l'isopropanol, l'acétate d'éthyle, ...

Il est possible également d'ajouter les composés organométalliques aux dispersions de dioxyde de titane sous forme pure.

Ces composés organométalliques peuvent être avantageusement stabilisés par des produits tels que la diéthanolamine (DEA), les dérivés de l'acétylacétone tels que l'éthylacétoacétate, les glycols, ...

La dispersion comprend en général 5 à 90 % en poids de composés organométalliques exprimés en oxydes métalliques (MO_x) par rapport au poids de TiO_2 apporté par les particules et de composés organométalliques exprimés en oxydes métalliques (MO_x), de préférence 15 à 80 %, voire de 20 à 75 %.

Comme indiqué plus haut, afin d'exacerber l'effet photocatalytique du revêtement à base de dioxyde de titane, il est possible d'ajouter au dioxyde de titane, comme indiqué précédemment, des catalyseurs, des additifs permettant d'absorber mieux les U.V., ou de décaler la bande d'absorption vers le visible, ou encore des métaux permettant de doper le dioxyde de titane afin entre autre d'augmenter le nombre de porteurs électroniques.

Selon une première variante, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions comprennent dans leur réseau cristallin des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium. Le rapport de la masse de ces ions métalliques par rapport à la masse de dioxyde de titane peut être compris entre 0,01 et 10 %. Ces dispersions peuvent être obtenues par introduction de sels des ions métalliques lors de la préparation des particules de dioxyde de titane. Ainsi, si les particules de dioxyde de titane sont obtenues par thermohydrolyse d'un composé du titane comme il l'est décrit dans la demande EP-A-0 335 773, il est possible d'ajouter dans le milieu de thermohydrolyse les ions métalliques de manière à introduire les ions dans le réseau cristallin du dioxyde de titane.

Selon une deuxième variante, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions sont recouvertes au moins en partie d'une couche de sels ou d'oxydes métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium, le tungstène, l'étain, le zirconium, le cadmium, le zinc. Le rapport de la masse de ces métaux par rapport à la masse de dioxyde de titane peut être compris entre 0,01 et 20 %. Ces dispersion peuvent être obtenues par précipitation de sels métalliques sur les particules de dioxyde de titane avant mise en milieu organique. Ainsi, lorsque les particules de dioxyde de titane sont encore en milieu aqueux à la suite d'un procédé de préparation par voie humide, on introduit dans la phase aqueuse des sels métalliques et on les fait précipiter de manière à recouvrir au moins en partie les particules de dioxyde de titane.

Selon une troisième variante, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions sont recouvertes au moins en partie d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium. Le rapport de la masse de ces métaux par rapport à la masse de dioxyde de titane peut être compris entre 0,01 et 5 %. Ces dispersions peuvent être obtenues par réduction de sels métalliques sur les particules de dioxyde de titane avant mise en milieu organique. Par exemple, lorsque les particules de dioxyde de titane sont encore en milieu aqueux à la suite d'un procédé de préparation par voie humide, on introduit dans la phase aqueuse des sels métalliques et on les réduit de manière à recouvrir au moins en partie les particules de dioxyde de titane.

Selon une quatrième variante, les dispersions comprennent, en plus des particules de dioxyde de titane, des additifs sous forme de particules à base de composés métalliques choisis parmi le cérium, cadmium, l'étain, le tungstène, le zinc ou le zirconium. Ces particules sont de taille colloïdale, en général comprise entre 5 et 100 nm. Leur taux dans la dispersion peut être compris entre 0,1 et 20 % en poids. Comme indiqué précédemment, les composés métalliques peuvent être des oxydes ou des sulfures métalliques, tels que CeO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZnO , ZrO_2 ou CdSe_xS_y avec x et y compris entre 0 et 1, et $x + y = 1$. Ces dernières particules peuvent être introduites dans les dispersions par simple mélange avec une dispersion aqueuse de particules de dioxyde de titane issue d'une voie humide puis transfert de toutes les particules de la phase aqueuse en phase organique.

Les dispersions selon l'invention peuvent présenter les caractéristiques des quatre variantes séparément ou simultanément.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation d'une dispersion organique telle que décrite ci-dessus dans un procédé de préparation du substrat selon l'invention.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs.

Comme représenté de manière extrêmement schématique en figure 1, tous les exemples suivants concernent le dépôt d'un revêtement (3) dit "anti-salissures" essentiellement à base de dioxyde de titane sur un substrat (1).

EXEMPLES**5 Exemple 1 : préparation d'une dispersion organique de particules de dioxyde de titane**

On prépare une dispersion aqueuse de particules de dioxyde de titane selon l'enseignement de la demande de brevet EP-A-0 335 773, en présence de germes.

10

Hydrolyse

On ajoute successivement à 394,7 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,9 mol/kg :

15

- 42,02 g d'acide chlorhydrique à 36 %,

- 4,73 g d'acide citrique,

- 547,1 g d'eau épurée,

- 11,36 g (0,2 % en poids par rapport au TiO_2) de germes d'anatase présentant une taille comprise entre 5 et 6 nm.

Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

20

Récupération des particules et remise en dispersion

La solution est ensuite filtrée et les particules obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures. Elles sont ensuite redispersées à pH 1,5 (contrôlé par l'ajout de HNO_3) avec un extrait sec est de 20 % en poids.

25

On obtient une dispersion aqueuse comprenant des particules de diamètre 45 nm mesuré par MET. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase à 80 % en poids. Les particules obtenues sont poreuses.

30

Mise en dispersion en milieu organique

On mélange 100 parties en masse de cette dispersion à 100 parties d'éthylène glycol. Le mélange est ensuite chauffé à 80°C de manière à éliminer l'eau par distillation ménagée sous pression réduite (100 mbar), puis à 120 °C pour éliminer l'eau liée.

35

On obtient une dispersion de particules de dioxyde de titane dans l'éthylène glycol. L'extrait sec est de 20 % en poids. La taille des particules mesurée dans l'éthylène glycol par MET est de 45 nm. La teneur en eau résiduelle est de 0,7 % en poids par rapport au dioxyde de titane.

Exemple 2 : préparation d'une dispersion organique de particules de dioxyde de titane dopé niobium

- 5 On répète l'exemple 1 si ce n'est qu'on ajoute NbCl_5 dans le milieu d'hydrolyse dans une quantité telle que le rapport molaire Nb/TiO_2 est de 0,1 %.

Exemples 3 à 7 : dépôt des dispersions des exemples 1 et 2 par pyrolyse

- 10 Le substrat (1) est en verre clair silico-sodo-calcique de 6 mm d'épaisseur et mesure 50 cm de long et de large.

Entre le revêtement (3) et le substrat (1), se trouve une couche mince optionnelle (2).

- 15 Les exemples 3 à 7 suivants concernent un revêtement (3) déposé par une technique de pyrolyse en phase liquide. On peut procéder en continu, en utilisant une buse de distribution adaptée disposée transversalement et au-dessus du ruban de verre float, au sortir de l'enceinte du bain float proprement dit. Ici, on a procédé de façon discontinue : le substrat (1), déjà découpé aux dimensions indiquées, est d'abord chauffé dans un four à une température de 400 à 650 °C, avant de défiler à une vitesse
- 20 constante devant une buse mobile projetant une solution appropriée.

- Exemple 3

Dans cet exemple, il n'y a pas de couche optionnelle (2). Le revêtement (3) est déposé à l'aide d'une dispersion organique A comprenant :

- 25 - une formulation comprenant deux composés organométalliques de titane et deux solvants selon les proportions suivantes :

- . 20 % en poids de di-iso-propoxy di-acétylacétonate de titane,
- . 20 % en poids de tétraoctylène glycolate de titane,
- . 40 % en poids d'acétate d'éthyle,
- 30 . 20 % en poids d'isopropanol,

- la dispersion organique de particules de dioxyde de titane selon l'exemple 1 diluée et présentant les caractéristiques suivantes:

- . teneur massique en particules : 10 %,
- . particules de taille : 45 nm, mesurée au MET,
- 35 . taille des cristallites : 5 nm,
- . phase cristalline : anatase supérieur à 80 %
- . phase liquide : éthylène glycol.

La formulation et la dispersion organique sont en proportions relatives telles que la teneur en particules de dioxyde de titane dans la dispersion A est ajustée de façon à obtenir une teneur de 25 % en poids de dioxyde de titane provenant des particules dans le revêtement une fois déposé (masse de TiO_2 issu des particules / masse totale des oxydes dans le revêtement en supposant que la décomposition des composés organométalliques de la dispersion A en oxydes est totale).

Dès que le substrat (1) a atteint la température voulue dans le four, soit environ 500 °C, celui-ci défile devant la buse projetant à température ambiante le mélange indiqué à l'aide d'air comprimé.

On obtient alors une couche de dioxyde de titane d'environ 90 nm d'épaisseur, cette dernière étant contrôlée par la vitesse de défilement du substrat (1) devant la buse et/ou la température dudit substrat. La couche est partiellement cristallisée sous forme anatase.

Ce revêtement contient à la fois du dioxyde de titane provenant de la décomposition des organométalliques et des particules de dioxyde de titane de la dispersion, le premier jouant, en quelque sorte, le rôle de liant minéral par rapport au second. La couche présente une tenue mécanique excellente.

L'indice de réfraction est de 2,3.

- Exemple 4

L'exemple 3 est renouvelé, si ce n'est que le substrat (1) comporte une couche mince (2) en oxyde d'étain dopé fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$ en vue de constituer une couche statique et/ou bas-émissive et/ou atténuant la couleur notamment en réflexion.

Cette couche est obtenue par pyrolyse de poudre à partir de difluorure de dibutylétain DBTF. On peut aussi l'obtenir de manière connue par pyrolyse en phase liquide ou vapeur, comme cela est par exemple décrit dans la demande de brevet EP-A-0 648 196. En phase vapeur, on peut notamment utiliser un mélange de monobutyl trichlorure d'étain et d'un précurseur fluoré associé éventuellement à un oxydant "doux" du type H_2O .

Cette couche mince présente une épaisseur de 73 nm, un indice de 1,9 et une résistance carrée de 50 ohms/carré.

Ce substrat, traité de la même manière que dans l'exemple 3 et monté en double-vitrage de façon à ce que le revêtement (3) soit en face 1 (avec un autre substrat non revêtu mais de même nature et dimensions que le substrat (1)) par l'intermédiaire d'une lame d'air de 12 mm, présente une valeur de pureté de couleur en réflexion (dans les dorés) de 3,6 %, et de 1,1 % en transmission.

Le substrat de l'exemple 3, monté de la même manière, présente une valeur de pureté de couleur en réflexion (dans les dorés) de 26 %, et de 6,8 % en transmission.

La sous-couche en $\text{SnO}_2\text{:F}$ a une influence favorable sur la colorimétrie du substrat, en rendant nettement plus "neutre" sa coloration, aussi bien en transmission qu'en réflexion, coloration provoquée par la présence du revêtement (3) de dioxyde de titane, présentant un indice de réfraction relativement élevé. En outre, cette sous-couche diminue la diffusion des alcalins dans la couche photocatalytique de TiO_2 . L'activité photocatalytique est donc améliorée. Malgré la présence d'une quantité élevée de particules dans le revêtement, le flou est nettement inférieur à 1 %. On définit le flou par le rapport de la transmission lumineuse diffractée sur la transmission lumineuse totale du substrat à 560 nm.

10

- Exemple 5

L'exemple 3 est renouvelé, si ce n'est que le substrat (1) comporte une couche mince (2) à base d'oxycarbure de silicium en vue de constituer une barrière à la diffusion des alcalins et/ou une couche atténuant la réflexion lumineuse.

15

Cette couche est obtenue par CVD à partir d'un mélange de SiH_4 et d'éthylène en dilution dans de l'azote, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-0 518 755. Cette couche est particulièrement efficace pour éviter la tendance à la diffusion d'alcalins (Na^+ , K^+) et d'alcalino-terreux (Ca^{2+}) provenant du substrat (1) vers le revêtement (3).

20

Cette couche mince présente une épaisseur de 50 nm, un indice de 1,75.

Ayant, comme $\text{SnO}_2\text{:F}$, un indice de réfraction intermédiaire entre celui du substrat de base (1) (1,52) et du revêtement (3) (2,3), elle permet également d'atténuer l'intensité de la coloration du substrat aussi bien en transmission qu'en réflexion, et de diminuer globalement la valeur de la réflexion lumineuse R_L dudit substrat.

25

De plus, la sous-couche à base d'oxycarbure de silicium constitue une barrière efficace à la diffusion des alcalins, et donc l'activité photocatalytique du revêtement est nettement améliorée.

- Exemple 6

30

L'exemple 3 est renouvelé, si ce n'est que le revêtement (3) est déposé à l'aide d'une dispersion B comprenant :

- une formulation à base de tétraéthoxyde de silicium $\text{Si}(\text{OEt})_4$ dilué dans l'éthanol à raison 0,1 mole par litre d'éthanol,

- la dispersion organique de particules de dioxyde de titane de l'exemple 1.

35

La formulation et la dispersion organique sont en proportions relatives telles que la teneur en particules de dioxyde de titane dans la dispersion B est ajustée de façon à obtenir une teneur de 80 % en poids de dioxyde de titane dans le revêtement une fois déposé (masse de TiO_2 provenant des particules / masse de TiO_2 des particules +

masse du SiO_2 obtenu par décomposition de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en supposant que la décomposition est totale).

5 Dès que le substrat (1) a atteint la température voulue dans le four, soit environ 200 °C, celui-ci défile devant la buse laquelle projette à température ambiante la dispersion B à l'aide d'air comprimé.

On obtient alors une couche mixte de particules de TiO_2 venant de la dispersion, liées entre elles et au substrat par le SiO_2 provenant de la décomposition de l'organométallique. Le revêtement a une épaisseur d'environ 50 nm, il est cristallisé à 65
10 % sous forme anatase.

La couche présente une activité photocatalytique élevée grâce à la surface spécifique élevée développée par les particules de TiO_2 (> 250 m^2/g). De plus, le liant SiO_2 joue le rôle d'une barrière aux alcalins particulièrement efficace à l'interface substrat / particule.

15 Enfin, l'indice de réfraction est nettement inférieur à une couche de TiO_2 massif, grâce à la présence de SiO_2 et à sa porosité élevée. Cet indice est inférieur à 1,6. La valeur de la réflexion lumineuse R_L du substrat est donc diminuée.

- Exemple 7

20 L'exemple 6 est renouvelé, si ce n'est que la dispersion B contient des particules de dioxyde de titane dopé au niobium à 0,1 % selon l'exemple 2.

La couche présente une activité photocatalytique encore plus élevée.

Exemple 8 : dépôt de la dispersion de l'exemple 1 par dip-coating

25

Cet exemple utilise la technique dite sol-gel utilisant un mode de dépôt par "trempé" ou "dip-coating" dont le principe ressort de la figure 2 : il s'agit d'immerger le substrat (1) dans la solution liquide (4) contenant la dispersion, puis d'en extraire le substrat (1) à vitesse contrôlée à l'aide d'un moyen moteur (5), le choix de la vitesse
30 d'extraction permettant d'ajuster l'épaisseur de la dispersion restant à la surface des deux faces du substrat et, de fait, l'épaisseur des revêtements déposés, après traitement thermique de ce dernier pour à la fois évaporer le solvant et décomposer les précurseurs des oxydes métalliques.

Le revêtement (3) est déposé à l'aide d'une dispersion A ou B, telle que définie
35 dans les exemples 3, 6 ou 7. On utilise également une dispersion organique C comprenant :

- une formulation à base de tétrabutoxyde de titane $Ti(O-Bu)_4$ stabilisé avec de la di-éthanol amine DEA dans une proportion molaire 1:1, et dilué dans l'éthanol à raison de 0,2 mole de tétrabutoxyde par litre d'éthanol,

- une dispersion de particules de dioxyde de titane selon l'exemple 1

5 présentant les caractéristiques suivantes :

- . teneur massique en particules : 10 %,
- . particules de taille 45 nm, mesurée au MET,
- . taille des cristallites : 5 nm,
- . phase cristalline : anatase supérieure à 80 %,
- 10 . phase liquide : éthylène glycol.

La formulation et la dispersion organique sont en proportions relatives telles que la teneur en particules de dioxyde de titane dans la dispersion C est ajustée de façon à obtenir une teneur de 80 % en poids de dioxyde de titane provenant des particules dans le revêtement une fois déposé (masse de TiO_2 issu des particules / masse totale des oxydes dans le revêtement en supposant que la décomposition des composés organométalliques de la dispersion C en oxydes est totale).

Après trempé des substrats (1) comportant des couches minces (2) à base d'oxycarbure de silicium dans les dispersions A, B ou C, les substrats (1) sont chauffés 3 heures à 550 °C avec une montée en température progressive.

On obtient, dans les trois cas, sur chacune des faces un revêtement (3) en dioxyde de titane bien cristallisé sous forme anatase. Les taux de cristallisation anatase sont comparables aux exemples utilisant une technique de dépôt par pyrolyse, mais la taille des cristallites est supérieure grâce au traitement thermique prolongé. Il en résulte une meilleure activité photocatalytique.

Le revêtement a un indice de réfraction d'au plus 1,8.

Exemple 9 : dépôt de la dispersion de l'exemple 1 par "cell-coating"

Cet exemple utilise la technique appelée "cell-coating" dont le principe ressort de la figure 3 : il s'agit de former une cavité étroite délimitée par deux faces sensiblement parallèles (6), (7) et deux joints (8), (9), au moins une de ces faces (6), (7) étant constituée par la face du substrat (1) à traiter. Puis, on remplit la cavité de la dispersion (4) de manière contrôlée, de manière à former un ménisque de mouillage à l'aide d'une pompe (10) péristaltique par exemple, en laissant un film de la dispersion (4) sur la face du substrat (1) au fur et à mesure du retrait de la solution.

La cavité est ensuite maintenue au moins le temps nécessaire à un séchage. Le durcissement du film sur le substrat est assuré par traitement thermique comme dans les exemples précédents.

Le revêtement (3) est déposé à l'aide de solutions A, B ou C décrites dans les exemples 3, 6 et 8.

Après trempé du substrat (1) comportant des couches minces (2) à base d'oxycarbure de silicium dans les dispersions A, B ou C, les mêmes traitements thermiques que dans l'exemple 8 sont opérés.

On obtient, dans les trois cas, un revêtement (3) comparable aux revêtements de l'exemple 8, mais ici une seule face de chaque substrat est traitée.

Exemple 10 : contrôle des propriétés des substrats obtenus

Test 1 de mouillage :

Il consiste à déposer sur le substrat à évaluer une couche d'un organosilane et à l'irradier par des U.V.A. de manière à la dégrader par photocatalyse. L'organosilane modifiant les propriétés de mouillage, les mesures d'angle de contact à l'eau du substrat au cours de l'irradiation indiquent l'état de dégradation de la couche greffée. La vitesse de disparition de cette couche est reliée à l'activité photocatalytique du substrat.

L'organosilane greffé est un trichlorosilane : l'octadécyltrichlorosilane (OTS). Le greffage est réalisé par trempé.

L'appareil de test est constitué d'un carrousel tournant autour de 1 à 6 lampes U.V.A. basse pression. Les éprouvettes à évaluer sont placées dans le carrousel, la face à évaluer du côté du rayonnement U.V.A. Selon leur position et le nombre de lampes allumées, chaque éprouvette reçoit une irradiation U.V.A. variant de 0,5 W/m² à 50 W/m².

Le temps entre chaque mesure de l'angle de contact varie entre 20 min et 3 h, selon l'activité photocatalytique de l'éprouvette considérée. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un goniomètre.

Avant irradiation, les verres présentent un angle d'environ 100 °. On considère que la couche est détruite après irradiation lorsque l'angle est inférieur à 20 °.

Chaque éprouvette testée est caractérisée par la vitesse moyenne de disparition de la couche, donnée en nanomètre par heure, i.e. l'épaisseur de la couche d'organosilane déposée, divisée par la durée d'irradiation permettant d'atteindre un palier final inférieur à 20 ° (temps de disparition de la couche d'organosilane).

Test 2 de l'isobutane

Il consiste à contrôler la dégradation du gaz isobutane mis au contact d'un verre traité selon l'invention.

On introduit dans un réacteur le verre à tester et une quantité d'isobutane égale à 20 % du volume total du réacteur.

5 L'appareil de test est constitué d'un carrousel tournant autour de 1 à 6 lampes U.V.A. basse pression présentant un maximum d'émission entre 300 et 400 nm. Les réacteurs contenant les verres à évaluer sont placés dans le carrousel, la face du verre à évaluer du côté du rayonnement U.V.A. Selon leur position et le nombre de lampes allumées, chaque verre reçoit une irradiation U.V.A. allant jusqu'à 30 W/m².

10 L'irradiation dure 8 à 22 h.

On dose ensuite à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse l'avancement de la photodécomposition de l'isobutane par suivi de la quantité d'O₂. On traduit cet avancement à l'aide la constante de vitesse de disparition de l'O₂ en mole/h/cm².

15 Test 3 de l'acide palmitique

Il consiste à déposer sur le substrat à évaluer une couche d'acide palmitique et à l'irradier par des U.V.A. de manière à la dégrader par photocatalyse.

On pulvérise sur les verres à tester une solution chloroformique d'acide palmitique à 8 g/l. La quantité d'acide palmitique déposée par 30 cm² de verre est de 1,5 mg. Puis,
20 les verres sont introduits dans un réacteur étanche entourés de six lampes UV présentant un maximum d'émission entre 300 et 400 nm. Les verres à tester aussi irradiés reçoivent une puissance de 10 W/m². L'irradiation dure au maximum 40 h.

Les verres sont ensuite retirés du réacteur. Pour doser l'acide palmitique restant sur les verres, ces derniers sont lavés avec une solution d'acide chloroformique ; la
25 solution obtenue est alors dosée par chromatographie en phase liquide afin de doser l'acide palmitique restant.

On donne ainsi le temps pour la dégradation totale de 1,5 mg d'acide palmitique exprimé en minute.

La dégradation de l'acide palmitique peut également être observée visuellement
30 par la diminution du flou du verre induit par la couche d'acide palmitique.

Test 4 de l'anti-buée:

Il consiste à observer les conséquences de la photocatalyse et de la structure du revêtement (taux de groupes hydroxyl, porosité, rugosité) sur le mouillage. Si la surface
35 est photoréactive, les micropollutions carbonées qui se déposent sur le revêtement sont détruites en permanence, et la surface est hydrophile donc anti-buée. On peut aussi faire une évaluation quantitative en réchauffant brusquement le substrat revêtu initialement entreposé au froid ou simplement en soufflant sur le substrat, en regardant

s'il apparaît de la buée et dans l'affirmative, à quel moment, puis en mesurant le temps nécessaire à la disparition de ladite buée.

Test 5 des angles de contact :

- 5 Il s'agit d'évaluer l'hydrophilie et l'oléophilie à la surface du revêtement (3), en comparaison de celles de la surface d'un verre nu, par la mesure d'angles de contact d'une goutte d'eau et d'une goutte de DOP (dioctylphtalate) à leurs surfaces. La mesure est réalisée après avoir laissé les substrats une semaine à l'atmosphère ambiante sous éclairage naturel, dans le noir puis les avoir soumis 20 min à un rayonnement UVA.

10

Résultats des tests photocatalytiques :

Substrat		Test de mouillage à 1,8 W/m ² UVA (en nm/h)	Test isobutane 30 W/m ² UVA (en mole O ₂ /h/cm ²)	Test acide palmitique 10 W/m ² UVA (en min)
Exemple 3		0,1	10 ⁻⁸	> 1000
Exemple 4		0,3	2.10 ⁻⁸	> 1000
Exemple 5		3	10 ⁻⁷	800
Exemple 6		4	10 ⁻⁷	730
Exemple 7		6	10 ⁻⁷	620
Exemples 8 et 9	dispersion A	5	10 ⁻⁷	660
	dispersion B	10	2.10 ⁻⁷	390
	dispersion C	20	5.10 ⁻⁷	250

- 15 Résultats test 4 : pour tous les substrats des exemples 3 à 9, il n'apparaît aucune buée.

Résultats test 5 : pour tous les substrats des exemples 3 à 9, l'angle de contact à l'eau et au DOP est inférieur à 5 ° après 20 min d'exposition aux UVA.

REVENDEICATIONS

1. Substrat (1) muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement (3) à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisé et incorporé audit revêtement en partie sous forme de particules majoritairement cristallisées sous forme anatase.
2. Substrat (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que la taille de particules est comprise entre 5 et 80 nm
3. Substrat (1) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les particules sont incorporées dans le revêtement (3) à l'aide d'un liant.
4. Substrat (1) selon la revendication 3, caractérisé en ce que le liant est minéral, notamment sous forme d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes, amorphe ou partiellement cristallisé du type oxyde de silicium, oxyde de titane, oxyde d'étain, oxyde de zirconium, oxyde d'aluminium.
5. Substrat (1) selon la revendication 4, caractérisé en ce que le revêtement (3) présente un indice de réfraction compris entre 1,40 et 2,35, de préférence compris entre 1,6 et 2,3.
6. Substrat (1) selon la revendication 3, caractérisé en ce que le liant est au moins en partie organique.
7. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane comprennent dans leur réseau cristallin par des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium.
8. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane sont recouvertes au moins en partie d'une couche d'oxydes ou de sels métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium, le tungstène, l'étain, le zirconium, le cadmium, le zinc.

9. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane sont recouvertes au moins en partie d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium.
- 5 10. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement (3) comprend des particules additives à base de cadmium, étain, tungstène, zinc, cérium ou zirconium.
- 10 11. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement (3) est comprise entre 5 nm et 1 micron, de préférence entre 5 nm et 100 nm.
12. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est à base verrière, céramique ou vitro-céramique.
- 15 13. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'est disposé sous le revêtement (3) à base de dioxyde de titane au moins une couche mince (2) à fonction antistatique, thermique, optique, ou faisant barrière à la migration des alcalins provenant du substrat.
- 20 14. Substrat (1) selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche mince (2) à fonction anti-statique, éventuellement à polarisation contrôlée, et/ou thermique, et/ou optique est à base de matériau conducteur du type métal ou du type oxyde métallique dopé tel que l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde d'étain dopé avec un halogène de type fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$, ou de l'oxyde de zinc dopé à l'indium ZnO:In , au fluor ZnO:F , à l'aluminium ZnO:Al ou à l'étain ZnO:Sn .
- 25 15. Substrat (1) selon la revendication 13, caractérisé en ce que la couche mince (2) à fonction optique est à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes dont l'indice de réfraction est intermédiaire entre celui du revêtement (3) et celui du substrat (1), notamment choisi(s) parmi les oxydes suivants : Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , oxycarbure ou oxynitride de silicium.
- 30 16. Substrat (1) selon la revendication 13, caractérisé en ce que la couche mince (2) à fonction de barrière aux alcalins est à base d'oxyde, de nitride, d'oxynitride ou d'oxycarbure de silicium, d'oxyde d'aluminium contenant du fluor $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:F}$, ou de nitride d'aluminium.
- 35

17. Substrat (1) selon la revendication 13, caractérisé en ce que le revêtement (3) constitue la dernière couche d'un empilement de couches anti-reflets.

5 18. Vitrage monolithique, multiple du type double-vitrage ou feuilleté, incorporant le substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes.

10 19. Utilisation du substrat (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour la fabrication des vitrages "auto-nettoyants", anti-buée et/ou anti-salissures, notamment les vitrages pour le bâtiment du type double vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière ou latéraux d'automobiles, trains, avions, ou vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrine, de serres, d'ameublement d'intérieur, de mobilier urbain, ou des miroirs, écrans de télévision, vitrages à absorption variable commandée électriquement.

15 20. Procédé d'obtention du substrat (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement (3), par pyrolyse en phase liquide, à partir d'une dispersion comprenant au moins un composé organométallique et des particules de dioxyde de titane, lesdites particules présentant les caractéristiques des particules incorporées au revêtement (3) final.

20 21. Procédé d'obtention du substrat (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement (3), par une technique de sol-gel, avec un mode de dépôt du type trempé, "cell-coating", enduction laminaire ou "spray-coating", à partir d'une dispersion comprenant au moins un composé organométallique
25 et des particules de dioxyde de titane, lesdites particules présentant les caractéristiques des particules incorporées au revêtement (3) final.

30 22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce qu'on utilise une dispersion telle que le rapport de la masse des composés organométalliques exprimés en oxydes métalliques (MO_x) par rapport au poids de TiO_2 apporté par les particules et des composés organométalliques exprimés en oxydes métalliques (MO_x) est compris entre 5 et 80 %.

35 23. Procédé selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que les composés organométalliques sont à base de titane ou de silicium.

24. Procédé selon l'une des revendications 20 à 23, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement (3) en au moins deux étapes successives.

25. Procédé selon l'une des revendications 20 à 24, caractérisé en ce qu'on fait subir au revêtement (3), après dépôt, au moins un traitement thermique du type recuit.

- 5 26. Dispersion organique, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- des particules de dioxyde de titane de taille comprise entre 5 et 80 nm, monodisperses et majoritairement sous forme cristalline anatase,
 - et au moins un solvant organique, de préférence présentant une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau.

10

27. Dispersion selon la revendication 26, caractérisée en ce que le solvant organique est choisi parmi les alcools et en particulier les glycols et les esters tels que l'acétate d'éthyle.

15

28. Dispersion selon la revendication 26 ou 27, caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane sont issues d'un procédé de préparation en solution.

29. Dispersion selon la revendication 28, caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane sont issues du procédé qui consiste à hydrolyser au moins un composé

20

du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

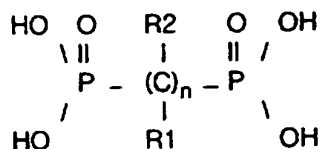
(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,
- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

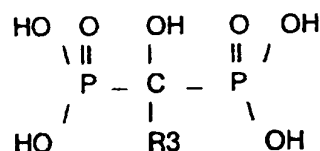
25

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :

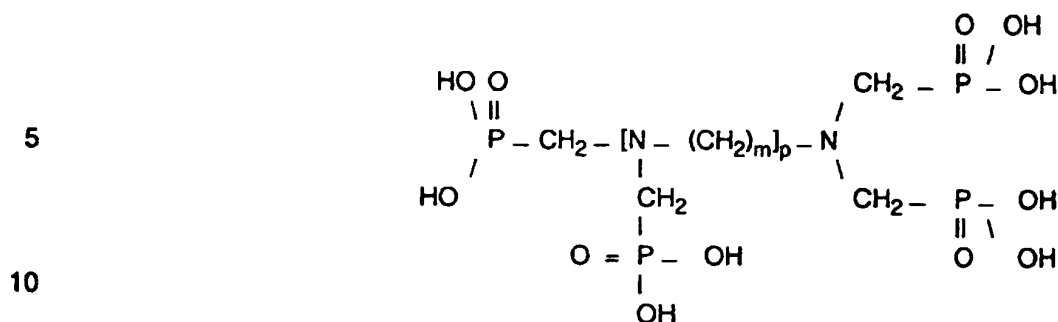
30



35



40



dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 5 nm et dans un rapport pondéral exprimé en TiO₂ présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en TiO₂ compris entre 0,01 % et 3 %.

30. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, caractérisée en ce que les particules sont poreuses.

31. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un composé organométallique à base d'un métal choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium.

32. Dispersion selon la revendication 31, caractérisée en ce que le composé organométallique est un composé de formule générale M(OR)₄ dans laquelle M représente le métal choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium, et R un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylakyle, alcényle, alcynyle, un radical acétylacétionate ou un de ses dérivés, un radical aminé ou un de ses dérivés, un glycolate, ...

33. Dispersion selon la revendication 31 ou 32, caractérisée en ce que la proportion du composés organométalliques est telle que le rapport de la masse de ces composés exprimés en oxydes métalliques (MO_x) par rapport au poids de TiO₂ apporté par les particules et des composé organométalliques exprimés en oxydes métalliques (MO_x) est compris entre 5 et 80 %.

34. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 26 à 33, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules additives à base de composés métalliques choisis parmi le cadmium, l'étain, le tungstène, le zinc, le cérium ou le zirconium.

- 5 35. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 26 à 34, caractérisée en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont dopées dans leur réseau cristallin par des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium.

10

36. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 26 à 35, caractérisée en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont recouvertes au moins en partie d'une couche d'oxydes ou de sels métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium, le tungstène, l'étain, le zirconium, le cadmium, le zinc.

15

37. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 26 à 36, caractérisée en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont recouvertes au moins en partie d'un catalyseur, notamment d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium.

20

38. Utilisation d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 26 à 37 dans un procédé selon l'une des revendications 20 à 25.

1 / 2

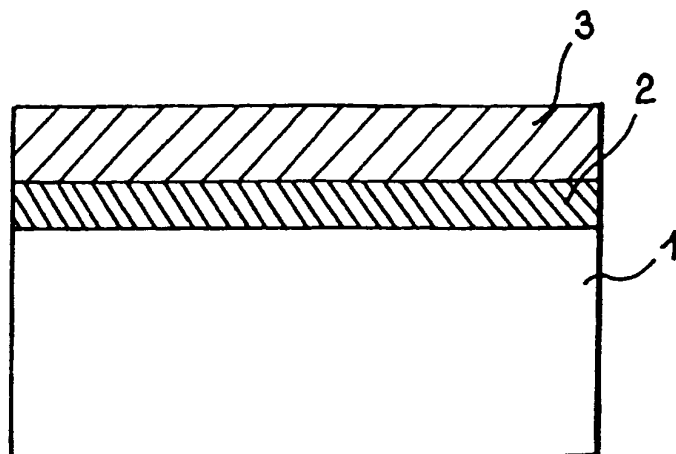


FIG. 1

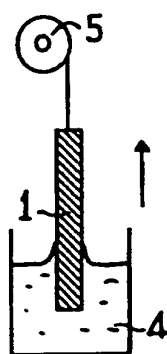


FIG. 2

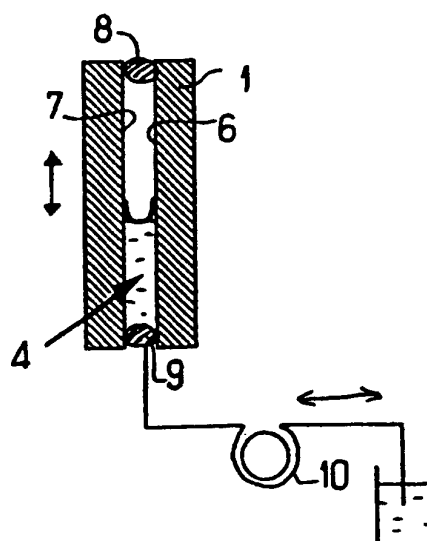


FIG. 3

2 / 2

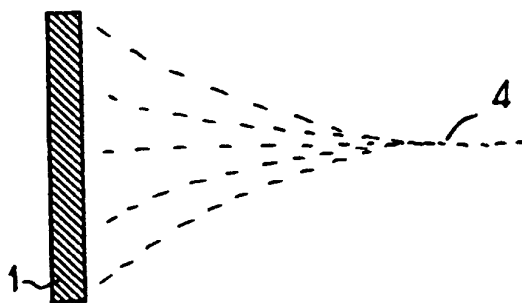


FIG. 4

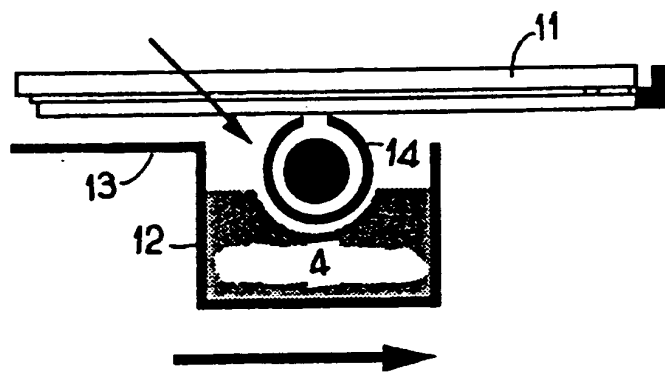


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/FR 96/01419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03C17/00 C03C8/20 C03C17/34 C09D1/00 C09D17/00
C04B41/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C C09D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 23 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-158890 XP002005574 & JP,A,63 100 042 (NIPPON SHEET GLASS KK) , 2 May 1988 see abstract</p> <p>---</p>	1-6,9, 11-25
X	<p>JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 24, no. 1, January 1989, LONDON GB, pages 243-246, XP000046035 M.TAKAHASHI ET AL.: "pt-tio2 thin films on glass substrates as efficient photocatalysts" see the whole document</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1-6,9, 11-25



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 1997

Date of mailing of the international search report

14.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/01419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 2 June 1993 see claims 1-10 ---	13-18
A	US,A,4 041 194 (K.A. JENKINS) 9 August 1977 see claims 1,9; table ---	1-6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 March 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89812a, page 396; XP000405429 see abstract & SU,A,1 663 046 (SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS MINSK) 15 July 1991 ---	1-12
X	EP,A,0 581 216 (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 2 February 1994 see abstract see page 3, paragraph 1 see page 5, line 24 - line 41 ---	1,2, 20-30,38
A	FR,A,2 681 534 (RHONE POULENC CHIMIE) 26 March 1993 see abstract -----	1,26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-544577	02-06-93	FR-A-	2684095	28-05-93
		BR-A-	9204545	01-06-93
		CA-A-	2083671	27-05-93
		JP-A-	5229852	07-09-93
		US-A-	5342676	30-08-94

US-A-4041194	09-08-77	AU-A-	1816776	06-04-78
		CA-A-	1051574	27-03-79
		CH-A-	616177	14-03-80
		DE-A-	2643063	07-04-77
		FR-A-	2325701	22-04-77
		GB-A-	1538202	10-01-79
		JP-A-	52045631	11-04-77
		NL-A-	7610718	31-03-77

EP-A-581216	02-02-94	AU-A-	4216893	03-02-94
		CA-A-	2101360	29-01-94
		CN-A-	1093060	05-10-94
		EP-A-	0675086	04-10-95
		JP-A-	7000819	06-01-95
		JP-A-	6293519	21-10-94
		JP-A-	7002522	06-01-95

FR-A-2681534	26-03-93	AT-T-	145568	15-12-96
		AU-A-	2687292	27-04-93
		BR-A-	9206512	07-11-95
		DE-D-	69215539	09-01-97
		EP-A-	0627960	14-12-94
		WO-A-	9305875	01-04-93
		JP-T-	7501973	02-03-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

No. de Internationale No
PCT/FR 96/01419

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C03C17/00 C03C8/20 C03C17/34 C09D1/00 C09D17/00 C04B41/50		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C03C C09D C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 23 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-158890 XP002005574 & JP,A,63 100 042 (NIPPON SHEET GLASS KK) , 2 Mai 1988 voir abrégé ---	1-6,9, 11-25
X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 24, no. 1, Janvier 1989, LONDON GB, pages 243-246, XP000046035 M.TAKAHASHI ET AL.: "pt-tio2 thin films on glass substrates as efficient photocatalysts" voir le document en entier --- -/--	1-6,9, 11-25
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">9 Janvier 1997</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14. 01. 97</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Reedijk, A</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

c. de Internationale No

PCT/FR 96/01419

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 2 Juin 1993 voir revendications 1-10 ---	13-18
A	US,A,4 041 194 (K.A. JENKINS) 9 Août 1977 voir revendications 1,9; tableau ---	1-6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 Mars 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89812a, page 396; XP000405429 voir abrégé & SU,A,1 663 046 (SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS MINSK) 15 Juillet 1991 ---	1-12
X	EP,A,0 581 216 (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 2 Février 1994 voir abrégé voir page 3, alinéa 1 voir page 5, ligne 24 - ligne 41 ---	1,2, 20-30,38
A	FR,A,2 681 534 (RHONE POULENC CHIMIE) 26 Mars 1993 voir abrégé -----	1,26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Code Internationale No

PCT/FR 96/01419

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP-A-544577	02-06-93	FR-A-	2684095	28-05-93
		BR-A-	9204545	01-06-93
		CA-A-	2083671	27-05-93
		JP-A-	5229852	07-09-93
		US-A-	5342676	30-08-94

US-A-4041194	09-08-77	AU-A-	1816776	06-04-78
		CA-A-	1051574	27-03-79
		CH-A-	616177	14-03-80
		DE-A-	2643063	07-04-77
		FR-A-	2325701	22-04-77
		GB-A-	1538202	10-01-79
		JP-A-	52045631	11-04-77
		NL-A-	7610718	31-03-77

EP-A-581216	02-02-94	AU-A-	4216893	03-02-94
		CA-A-	2101360	29-01-94
		CN-A-	1093060	05-10-94
		EP-A-	0675086	04-10-95
		JP-A-	7000819	06-01-95
		JP-A-	6293519	21-10-94
		JP-A-	7002522	06-01-95

FR-A-2681534	26-03-93	AT-T-	145568	15-12-96
		AU-A-	2687292	27-04-93
		BR-A-	9206512	07-11-95
		DE-D-	69215539	09-01-97
		EP-A-	0627960	14-12-94
		WO-A-	9305875	01-04-93
		JP-T-	7501973	02-03-95
